

⑪ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-46375

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 01 N 27/06  
33/18

識別記号

庁内整理番号

A-6843-2G  
B-8506-2G

⑭公告 昭和63年(1988)9月14日

発明の数 5 (全27頁)

⑮発明の名称 超純水中の有機炭素含量を測定するための方法及びこの方法の実施  
に直接使用する装置

⑯特 願 昭60-2616 ⑰公 開 昭60-159642  
⑱出 願 昭60(1985)1月10日 ⑲昭60(1985)8月21日

優先権主張 ⑳1984年1月10日㉑米国(US)㉒569678  
㉓1984年8月2日㉔米国(US)㉕635551

㉖発 明 者 フレデリック・ケイ・ アメリカ合衆国80302コロラド州・ボルダー・フォーマイ  
ブレイズ ルキヤニオン(無番地)

㉗発 明 者 リチャード・ディー・ アメリカ合衆国80516コロラド州・エリー・ローリードラ  
ゴデツク イブ115

㉘出 願 人 アナテル・インスツル アメリカ合衆国80301コロラド州・ボルダー・セントラル  
メント・コーポレーシ アベニュー 2200  
ョン

㉙代 理 人 弁理士 土 屋 勝 外1名  
審 査 官 中 野 修 身  
早期審査対象出願

㉚参 考 文 献 米国特許4293522 (C I. 422/80) (U S, A)  
米国特許4304996 (C I. 250/373) (U S, A)  
米国特許4272679 (C I. 250/372) (U S, A)  
米国特許3958941 (C I. 23/253P C) (U S, A)  
米国特許3738812 (C I. 23/253R) (U S, A)

1

2

⑳特許請求の範囲

1 超純水試料を紫外光にさらしてこの超純水試料中の有機炭素をこの超純水試料中に溶解した状態の二酸化炭素に酸化する工程と、

前記超純水試料を前記紫外光にさらす間の前記超純水試料の導電率の変化をモニターする工程と、

前記モニターの結果から、前記超純水試料中の有機炭素含量を決定する工程及び前記超純水試料中の有機炭素含量が変化していることを検出する工程の少なくとも一方とを夫々具備し、

前記超純水試料を紫外光にさらす前記工程と導電率をモニターする前記工程とが、単一の分析室において、前記二酸化炭素と前記超純水試料とを互いに分離することなく行なわれる超純水中の有

機炭素含量を測定するための方法。

2 前記超純水試料のイオン伝導率を測定する工程を具備し、前記超純水試料の導電率の変化の前記モニターの結果と前記イオン伝導率とから、前記超純水試料中の有機炭素含量を決定する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3 一定の時間間隔で一連の超純水試料に対する測定が行なわれる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4 前記超純水試料の温度をモニターし、それによつて前記超純水試料の導電率の値を補正する工程を有する特許請求の範囲第1項〜第3項のいずれか1項に記載の方法。

5 窓を有する試料セルと、有機炭素化合物の酸化を促進する周波数の紫外

線を放射する紫外線照射源であつて、前記紫外線を実質的に透過する物質で構成された前記窓の外側に対向配置された紫外線照射源と、

前記試料セル内に配された一対の電極と、

超純水試料を前記紫外線照射源からの紫外線照射にさらす間の前記電極間の導電率の変化を時間の関数としてモニターするモニター手段と、

前記導電率の時間に関する変化率をモニターし、この変化率の変化に基いて前記酸化反応が実質的に完了した時点を判定する判定手段と、

前記判定に基いて、前記導電率の変化量から前記超純水試料に含まれていた有機炭素含量を決定する決定手段とを夫々具備した超純水中の有機炭素含量を測定するための装置。

6 前記試料セルが、有機物を含む超純水の存在下で実質的に化学的に不活性な物質のみから構成されている特許請求の範囲第5項に記載の装置。

7 前記紫外線照射源が、実質的に184nmの波長の光を含む光を照射するように構成されている特許請求の範囲第5項又は第6項に記載の装置。

8 前記紫外線照射源が紫外線ランプであり、この紫外線ランプが、紫外線照射を吸収する物質が存在しないように構成された室内に密封されている特許請求の範囲第5項～第7項のいずれか1項に記載の装置。

9 前記一対の電極の各電極面が前記紫外線照射源からの紫外線照射に直接されされるように構成されている特許請求の範囲第5項～第8項のいずれか1項に記載の装置。

10 前記一対の電極が、内部電極とこの内部電極を取り囲むように設けられた外部電極とからなっており、前記外部電極が、前記内部電極の電極面からほぼ等間隔に配された対向電極面を有している特許請求の範囲第9項に記載の装置。

11 前記内部電極の前記電極面と前記外部電極の前記対向電極面とが夫々前記試料セルの内壁の一部を構成する特許請求の範囲第10項に記載の装置。

12 前記酸化反応が完了した時点を判定するための判定手段が、前記導電率の時間に関する一次微分及び二次微分を夫々モニターする手段と、前記微分のいずれか一方が実質的にゼロに等しくなりかつそれ以後の前記導電率の変化がほぼ直線的になる時点を判定するための手段とからなる特許

請求の範囲第5項～第11項のいずれか1項に記載の装置。

13 前記導電率の変化が直線的になる時点を判定するための前記手段が、前記二次微分が負の値からゼロに近づくときに、そのときの前記一次微分の符号から、その時点で前記二次微分が漸近値に近づいているのかどうかを判定する手段を有する特許請求の範囲第12項に記載の装置。

14 前記導電率の変化が直線的になる時点を判定するための前記手段が、前記二次微分が実質的にゼロに達する時点を判定する手段を有する特許請求の範囲第12項又は第13項に記載の装置。

15 有機炭素含量を決定するための前記決定手段が、前記導電率の前記二次微分が実質的にゼロに達した時間Tをこの時間Tにおける前記導電率の前記一次微分の値に乘じ、この結果得られた値と前記紫外線照射による酸化前の前記超純水試料の初期導電率とを前記時間Tにおいて前記電極間で測定された導電率の値から差し引いて、前記超純水試料中の有機炭素化合物の酸化による前記超純水試料の導電率変化を示す補正されたアウトプット信号を与える手段を有する特許請求の範囲第14項に記載の装置。

16 有機炭素含量を決定するための前記決定手段が、前記超純水試料の温度をモニターする手段と、前記補正されたアウトプット信号を前記温度に従つて温度補正するための手段とを夫々有する特許請求の範囲第15項に記載の装置。

17 有機炭素含量を決定するための前記決定手段が、有機炭素化合物の酸化による前記超純水試料の導電率変化を示す温度補正された前記アウトプット信号を、前記紫外線照射前に前記超純水試料中に含まれていた有機炭素含量を示す信号に変換する手段を有する特許請求の範囲第16項に記載の装置。

18 一連の超純水試料について連続的に測定を行なう装置であつて、

窓を有する試料セルと、

有機炭素化合物の酸化を促進する周波数の紫外線を放射する紫外線照射源であつて、前記紫外線を実質的に透過する物質で構成された前記窓の外側に対向配置された紫外線照射源と、

前記試料セル内に配された一対の電極と、

超純水試料を前記紫外線照射源からの紫外線照

射にさらず間の前記電極間の導電率の変化を時間の関数としてモニターする手段と、

前記導電率の変化にピーク値が存在するかどうかを判定する手段と、

前記導電率の変化にピーク値が存在する場合に、或る超純水試料の測定において達した前記導電率のピーク値を、1個又はそれ以上の先行する超純水試料についての測定において達したピーク値と比較する手段と、

この比較結果に基づいて、前記一連の超純水試料中の有機炭素含量が実質的に変化しているかどうかを判定する手段とを夫々具備した超純水中の有機炭素含量を測定するための装置。

19 前記導電率の変化にピーク値が存在するかどうかを判定する前記手段が、前記導電率の時間に関する一次微分及び二次微分を夫々モニターする手段と、前記二次微分が負の値からゼロに近づくときに、そのときの前記一次微分の符号から、その時点で前記二次微分が漸近値に近づいているかどうかを判定する手段とを夫々具備する特許請求の範囲第18項に記載の装置。

20 前記試料セルが超純水試料の流入口と流出口とを夫々具備しており、前記流入口が、分析しようとする超純水試料の加圧水源に連結され、かつ前記流出口が、前記試料セルを通過する超純水試料の流れを制御するためのバルブに連結されていて、このバルブを閉じたときに超純水試料が前記試料セル内に静止状態でトラップされるように構成された特許請求の範囲第18項又は第19項に記載の装置。

21 前記試料セルが、有機物を含む超純水の存在下で実質的に化学的に不活性な物質のみから構成されている特許請求の範囲第18項～第20項のいずれか1項に記載の装置。

22 前記紫外線照射源が、実質的に184nmの波長の光を含む光を照射するように構成されている特許請求の範囲第18項～第21項のいずれか1項に記載の装置。

23 前記紫外線照射源が紫外線ランプであり、この紫外線ランプが、紫外線照射を吸収する物質が存在しないように構成された室内に密封されている特許請求の範囲第18項～第22項のいずれか1項に記載の装置。

24 前記一対の電極の各電極面が前記紫外線照

射源からの紫外線照射に直接されされるように構成されている特許請求の範囲第18項～第23項のいずれか1項に記載の装置。

25 前記一対の電極が、内部電極とこの内部電極を取り囲むように設けられた外部電極とからなっており、前記外部電極が、前記内部電極の電極面からほぼ等間隔に配された対向電極面を有している特許請求の範囲第24項に記載の装置。

26 前記内部電極の前記電極面と前記外部電極の前記対向電極面とが夫々前記試料セルの内壁の一部を構成する特許請求の範囲第25項に記載の装置。

27 超純水試料の流れに関して直列に接続された2個の実質的に同一構造の試料セルを有し、

15 前記各試料セルが、間隔をおいて配された一対の電極を具備しており、

前記電極対の夫々が、電極間の導電率を測定するための手段に接続されており、

前記2個の試料セルのうちの少なくとも下流側の試料セルが、紫外線照射に対して実質的に透過性を有する物質からなる窓と、この窓の外側に対向配置された紫外線照射源とを夫々有しており、

前記2個の試料セルのうちの上流側の試料セルが紫外線照射を行なうことなく作動されて、この試料セルにおいて測定された導電率が前記超純水試料の流れのイオン伝導率を示すように構成され、

紫外線照射を行ないながら作動される前記下流側の試料セルにおいて測定された導電率と前記イオン伝導率との差を連続的にモニターして、前記超純水試料の流れ中の有機炭素含量が変化しているかどうかを判定する手段が設けられている超純水中の有機炭素含量を測定するための装置。

28 装置中の前記超純水試料の流速を実質的に一定にするための手段が設けられている特許請求の範囲第27項に記載の装置。

29 装置中の前記超純水試料の流速をモニターし、それによつて有機炭素含量の測定値を補正するための手段が設けられている特許請求の範囲第28項に記載の装置。

30 窓を有する試料セルと、

有機炭素化合物の酸化を促進する周波数の紫外線を放射する紫外線照射源であつて、前記紫外線を実質的に透過する物質で構成された前記窓の外

側に対向配置された紫外線照射源と、

前記試料セル内に配された一対の電極と、

超純水試料を前記紫外線照射源からの紫外線照射にさらす間の前記電極間の導電率の変化を時間の関数としてモニターするモニター手段と、

前記モニター手段のモニターの結果から、前記超純水試料中の有機炭素含量を決定する決定手段及び前記超純水試料中の有機炭素含量が変化していることを検出する検出手段の少なくとも一方とを夫々具備し、

前記一対の電極の前記超純水試料と接触する表面が前記紫外線照射源からの紫外線照射にさらされるような形状及び配置に構成されている超純水中の有機炭素含量を測定するための装置。

31 前記電極間の導電率の変化のモニター結果を補正するための温度補正手段を具備する特許請求の範囲第30項に記載の装置。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は超純水中の有機炭素含量の測定方法及びこの方法の実施に直接使用する装置に関するものである。

##### 〔従来の技術〕

現代の高度な工業的製造プロセスには高度に精製された「超純水」がしばしば大量に用いられる。特に半導体産業では集積回路のほぼ総ての製造工程において超純水が用いられる。そこでは、従来一般に用いられてきた導電率に基づくイオン測定法によつては検知できないような痕跡量の水中の有機夾雑物が製品の品質及び収率を著しく低下させることが近年認識されるようになってきた。このような問題を生じないようにするためには有機物の総含量を正確かつ連続的にモニターすることが重要である。そして、これと同様の問題が、医薬品製造業及び化学品製造業等、他の産業においても存在する。

水中の有機物含量の測定に対しては、従来いくつかのアプローチがなされてきた。これらのうち、特に本発明に関連したものとして、有機物中の炭素を二酸化炭素に酸化し、この二酸化炭素含量を測定することが主として行なわれてきた。そして、この測定のために従来いくつかの方法が用いられてきた。例えば、二酸化炭素が赤外光を吸収する性質が用いられてきた。酸化についても、

燃焼や過塩素酸塩等の酸化剤を用いる方法等、いくつかの方法が実施されてきた。

##### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これらの従来の方法は、特に本発明で取り扱うような低濃度の有機炭素含量領域においては不適當であり、重大な誤りの生じる可能性を多分に有していた。特に、本発明は、アメリカ合衆国特許第3958941号に開示されている、紫外線を炭素含有有機物の酸化に用いるレーガン (Regan) のアプローチと近い関係にある。このレーガンの装置では、炭素を含有する有機物を紫外光を用いて二酸化炭素に酸化する。二酸化炭素は、次いで、別室の純水試料中に移送され、イオン種を加えたことによるこの純水の導電率の変化がモニターされて、酸化された有機物質の量が決定される。有機物の二酸化炭素への酸化及び水の導電率の変化の測定は本発明においても用いられる。しかしながら、本発明においては、このレーガンの装置をいくつか改良しているのので、この点について以下に説明する。

市販されているレーガンの装置は1ppmから1000ppm以上までの広範囲にわたつて、水の有機物含量を測定する機器として提案されている。しかしながら、この市販装置を用いて実験した本発明者らは、1ppb~1ppmのオーダーの極めて低濃度で有機物が溶解している場合には、有機炭素含量の測定において固有の問題が生じ、このような極めて低濃度の測定にはレーガン装置とは別種の装置を用いなければならないことを見出した。従つて、このレーガンのアプローチは優れているけれども、これは主として有機物濃度が比較的高い領域で用いられるべきものである。

レーガンの装置においては、「機器に起因した誤差」又は「機器によるバックグラウンド値」を測定するためにいくつかの別個の予備測定実験を行なうことが必要である。しかしながら、本発明者らによれば、このような測定において決定される値は経時的に変化し、従つて、目的の測定を正確に行なうためには、しばしばキャリブレーション (目盛合わせ) を行なうことが必要になる。

従つて、本発明の1つの目的は、そのようなキャリブレーションを行なうことなく、機器によつて生じる誤差を目的の測定量とは別個に正確に決定する手段を提供することである。

また、レーガン装置では、酸化プロセスが完了するのに要する時間が一定であることを仮定している。このため、試料中に存在する有機物が酸化されにくかったり、紫外線ランプが劣化して酸化のための照射が所定時間内に充分に行なわれなかつたりすると、誤って測定値が低くなる、また、有機物濃度が非常に低く、酸化が迅速に完了すると、機器に起因した誤差の干渉によって、重大な誤りを引き起こす可能性がある。

従つて、本発明の別の目的は、酸化プロセスをモニターし、この酸化プロセスが実際に完了する時点を正確かつ迅速に決定できる機器を提供することである。

既に述べたように、レーガン装置はツーループ (two loop) システムを採用しており、まず水中の有機物を紫外光にさらして酸化し、生じた二酸化炭素を測定室に移送し、この測定室で上記二酸化炭素を純水に溶解させ、その後、導電率を測定する。このように、紫外線を水に照射するのとは別室で導電率が測定される。従つて、明らかに、紫外線照射室と導電率測定室との間での二酸化炭素の移送が必要となり、これは極めて重大な欠点である。本発明は、超純水中での低濃度の有機物含量の測定を意図しているのに、移送等によって生じるどのように小さな不純物の混入も、二酸化炭素のロスと同様に、正確な測定を妨げる大きな要因となる。

従つて、本発明の更に別の目的は、取扱工程又は操作工程において必然的に混入する水、二酸化炭素又はその他の物質からなる不純物の混入をできるだけ起こさないような、超純水中の有機炭素含量を測定するための方法及び機器を提供することである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上述の問題点に鑑みてなされたものであつて、その第1発明は、超純水試料を前記紫外光にさらしてこの超純水試料中の有機炭素をこの超純水試料中に溶解した状態の二酸化炭素に酸化する工程と、超純水試料を紫外光にさらす間のこの超純水試料の導電率の変化をモニターする工程と、このモニターの結果から、超純水試料中の有機炭素含量を決定する工程及び超純水試料中の有機炭素含量が変化していることを検出する工程の少なくとも一方とを夫々具備し、超純水試料を紫

外光にさらす工程と導電率をモニターする工程とが、単一の分析室において、二酸化炭素と超純水試料とを互いに分離することなく行なわれる超純水中の有機炭素含量を測定するための方法に係るものである。そして、本発明の好ましい構成においては、超純水試料のイオン伝導率を測定する工程を具備し、超純水試料の導電率の変化のモニターの結果とそのイオン伝導率とから、超純水試料中の有機炭素含量が決定される。

本発明では、移送工程及び操作工程に起因するレーガン装置の上記問題点を克服するために、紫外線の照射と導電率の測定とを単一の室内で行なうことができるようにしている。このことにより、いくつかの利点が生じ、当然のことながら、移送にともなう汚染物質又は夾雑物の混入が減り、また、装置の単純化、低価格化が可能となる。

一方、本発明の第2発明は、上記方法の実施に直接使用する装置に係り、例えば第1図及び第11図に夫々示すように、窓を有する試料セルと、有機炭素化合物の酸化を促進する周波数の紫外線を放射する紫外線照射源であつて、紫外線を実質的に透過する物質で構成された上記窓の外側に対向配置された紫外線照射源と、試料セル内に配された一対の電極と、超純水試料を紫外線照射源からの紫外線照射にさらす間のその電極間の導電率の変化を時間の関数としてモニターするモニター手段と、この導電率の時間に関する変化率をモニターし、この変化率の変化に基いて酸化反応が実質的に完了した時点を判定する判定手段と、この判定に基いて、導電率の変化量から超純水試料に含まれていた有機炭素含量を決定する決定手段とを夫々具備したものである。更に、好ましい構成として、電極が紫外光に直接さらされるように構成され、これによつて、電極が有機物で汚染されることが全く又はほとんどなく、レーガンによつて提案された二室方式によるレーガン装置に固有の他の問題点も生じない。

本発明のこの第2発明では、静止状態の超純水試料のバックグラウンド導電率を測定し、その後超純水試料を紫外光にさらして、単一の試料室から移送させることなくその導電率の変化を経時的に測定し、操作工程による誤差を除くようにするのが好ましい。

本発明の更に好ましい態様では、電極が有機物質で汚染されないように、導電率測定のために用いられる電極が、有機炭素を二酸化炭素に酸化するために用いられる紫外光に直接されされるように構成される。

本発明の更に好ましい態様では、従来の構成において見られるような、超純水試料と接触して付加的な不純物を生じる鉄、ポリエチレン等の物質を用いず、超純水試料と接触しても比較的溶出しにくいチタンや水晶等の不活性な物質によつて試料セルが実際に好適に構成される。

上述のように、本発明のこの少くとも第2発明においては、静止状態の超純水試料を調べるのが望ましい。即ち、この第2発明においては、超純水試料は、目的とするプロセスから採取される。典型的な測定に要する時間は1〜20分間のオーダーであつて、それゆえ実質上最新の情報を得ることができるが、この第2発明に従う試験は、實際上、典型的に用いられる用語としてのインラインプロセスではない。(しかしながら、或る場合には、以下に詳述するように、本発明の他の装置はインライン又はリアルタイム方式で有機炭素含量の急激な変化をモニターするのに用いることができる。)従来、一般には、このような静止状態での測定は敬遠されていた。何故ならば、抵抗測定用の電極は、試料室の構成物質同様、水流中に溶出し易く、超純水の導電率測定において誤差を生じる原因となることが知られているからである。測定が微妙になればなるほど、このような誤差原因が重要な問題となる。そして、流れている流水を用いると、導電率を変化させるこのような付加的なイオンの影響が最も少なくなることが示唆されてきた。

本発明の更に好ましい態様においては、機器によつて生じる誤差原因又はバックグラウンド導電率を正確に決定し、測定された総量値からこれらを差し引いて、静止した状態にある試料の導電率を測定することを可能にしている。

本発明のこの態様に従えば、例えば機器の構成物質が経時的に溶出することによつて生じる機器による誤差が正確に補償されて、静止状態における測定の他の利点を実現することができ、機器の導電率への影響が、その影響源にかかわらず、正確な測定を阻害することが防止できる。

既に述べたように、レーガン特許のプロセスに従えば、測定室内でまず水の導電率が測定される。試料水は、所定の時間、第2の照射室で紫外光にさらされる。次いで、発生した二酸化炭素を照射室から測定室に移し、測定室内の水に溶解させる。その後、再び水の導電率を測定し、これを紫外光照射当初の時点における水の導電率と比較する。そして、この差を、有機炭素の酸化によつて生じたCO<sub>2</sub>による導電率の変化を示すものとして取り出す。水の導電率と二酸化炭素含量との関係は知られているので、これを有機炭素含量の測定に直接用いることができる。このようなアプローチにおいては、固有のいくつかの難点がある。その一つは、装置からの有機物又は無機物構成材料が溶出することによつて生じる付加的な導電率を含んだバックグラウンドノイズや機器に起因する誤差が、経時的にみて、再現性のないことで、このような事実が本発明者らの実験の結果見出されている。更に、水の導電率の二酸化炭素含量に対する依存度は直線的な関数ではなく指数関数であつて、有機炭素含量が多い場合、その有機炭素含量が大きく変化しても導電率はほとんどわずしか変化しない。従つて、有機物含量を正確に測定しようとするれば、導電率のバックグラウンド値を正確に決定することが必要である。

そこで、本発明の好ましい態様においては、正確なバックグラウンド値の補償がなされ、しかもそのバックグラウンド値の補償がバックグラウンド値の測定の再現性には依存せず、紫外光によつて生じる照射室や装置のいかなる化学的活性に対しても補償が行なわれ、かつ種々の比較的低濃度の有機物含量によつて生じる導電率を識別するために必要な結果が正しく得られるようにバックグラウンド値の補償を充分精密に行ない得るような装置が提供される。

従来技術による有機炭素含量測定機器における主要な難点は、現在用いられている装置がいずれも、もつぱら機器に起因する誤差やバックグラウンド値の大小の変化によつてやつかないキャリブレーションをしばしば行なう必要があつたことである。

本発明の更に好ましい態様においては、一体に組み込まれた温度補正導電率検知器を正しくキャリブレーションするだけで絶対的なキャリブレーション

ションを行なうことができる。

本発明の更に好ましい態様においては、このような見掛け上のバックグラウンド値を自動的に検知して補償し、キャリブレーションをたびたび行なう必要を実質上なくしている。

本発明者らは、本発明をなすにあたって、当初設計された第1の試料セル（第1図に示した実施例の試料セル）がいくつか欠点を有することに気付いた。一つは、セルの一部に用いたテフロン（デュポン社の商標）材料が紫外線に照射されると劣化する点である。また、その電極配置は超純水試料中のイオン濃度を均一に検知するのに最適とはいえなかつた。更に、高压に耐え得るセルを有することが望ましかつた。その他の問題点及び本発明による第2のセル（第11図に示した実施例の試料セル）の設計によつて改良された点を以下に詳述する。

或る種の酸化反応においては、最終的に生成される二酸化炭素よりも比較的高い導電率を有する中間生成物の形成されることが明らかとなつた。そして、これにより、正確な有機炭素総含量を決定するために用いられるデータ処理計画の改変が必要となつた。

更に、同一のプロセスから一定の周期で断続的に採取された一連の超純水試料の有機炭素総含量をモニターするにあたり、正確な結果を得るのに、必ずしも酸化プロセス全般にわたつてモニターする必要のないことがわかつた。即ち、導電率の時間に対する曲線の初期部分が先の試料のそれに近ければ、その曲線の最終部分も先の試料の曲線の最終部分と同様であると仮定できるのである。従つて、これにより、有機炭素総含量のアウトプットデータを作製するのに要する時間を短縮できる。

この目的を達成するためになされたのが本発明の第3発明であり、一連の超純水試料について連続的に測定を行なう装置であつて、窓を有する試料セルと、有機炭素化合物の酸化を促進する周波数の紫外線を放射する紫外線照射源であつて、紫外線を実質的に透過する物質で構成された上記窓の外側に対向配置された紫外線照射源と、試料セル内に配された一対の電極と、超純水試料を紫外線照射源からの紫外線照射にさらす間のその電極間の導電率の変化を時間の関数としてモニターす

る手段と、この導電率の変化にピーク値が存在するかどうかを判定する手段と、この導電率の変化にピーク値が存在する場合に、或る超純水試料の測定において達した導電率のピーク値を、1個又はそれ以上の先行する超純水試料についての測定において達したピーク値と比較する手段と、この比較結果に基づいて、一連の超純水試料中の有機炭素含量が実質的に変化しているかどうかを判定する手段とを夫々設けたものである。

また本発明の第4発明は、流れている超純水中の有機炭素含量の変化をモニターするための装置であつて、超純水試料の流れに関して直列に接続された2個の実質的に同一構造の試料セルを有し、各試料セル、間隔をおいて配された一対の電極を具備しており、この電極対の夫々が、電極間の導電率を測定するための手段に接続されており、2個の試料セルのうちの少なくとも下流側の試料セルが、紫外線照射に対して実質的に透過性を有する物質からなる窓と、この窓の外側に対向配置された紫外線照射源とを夫々有しており、一方、2個の試料セルのうちの上流側の試料セルが紫外線照射を行なうことなく作動されて、この試料セルにおいて測定された導電率が超純水試料の流れのイオン伝導率を示すように構成され、紫外線照射を行ないながら作動される下流側の試料セルにおいて測定された導電率とこのイオン伝導率との差を連続的にモニターして、超純水試料の流れ中の有機炭素含量が変化しているかどうかを判定する手段が設けられているものである。

更に、本発明の第5発明は、窓を有する試料セルと、有機炭素化合物の酸化を促進する周波数の紫外線を放射する紫外線照射源であつて、紫外線を実質的に透過する物質で構成された上記窓の外側に対向配置された紫外線照射源と、試料セル内に配された一対の電極と、超純水試料を紫外線照射源からの紫外線照射にさらす間のその電極間の導電率の変化を時間の関数としてモニターするモニター手段と、このモニター手段のモニターの結果から、超純水試料中の有機炭素含量を決定する決定手段及び超純水試料中の有機炭素含量が変化していることを検出する検出手段の少なくとも一方とを夫々具備し、上記一対の電極の超純水試料と接触する表面が紫外線照射源からの紫外線照射にさらされるような形状及び配置に構成されてい

る。

本発明に従ってなされた他の改良点及び目的は、説明が進むにつれて明らかとなろう。特に、本発明によれば、簡単かつ単一の試料評価を通して、正確な有機炭素含量を決定し得る。また、移送工程や操作工程を必要とせず、酸化剤等の薬品を試料に添加せず、また、セルは、電極の汚染を防止するために電極が紫外光にさらされるように設計されており、有機物質の源が多岐にわたっても、システムが正確な有機炭素総含量のデータを提供できることが望ましい。

本発明は、超純水中の有機炭素含量を測定するための改良した装置及び方法を提供することによって、上述の技術的要請及び発明の目的を達成したものである。本発明の装置は、例えば入射紫外光に直接さらされる2個の電極を備えた単一の試料セルを具備している。そして、好ましくは、まず超純水の温度補正導電率を測定して、紫外光を入射させない状態でのバックグラウンド値を求め、次いで、例えば紫外線ランプのスイッチを入れ、試料を紫外線にさらして酸化する。そして、超純水の温度補正導電率を経時的に測定して記録する。本発明の特に好ましい実施態様においては、専用のコンピューター装置を用いて超純水の導電率の変化を経時的にモニターする。このコンピュータを使って、二酸化炭素の発生による導電率の変化を、機器によって生じるバックグラウンド値による変化から識別する。夾雑物混入によって生じるバックグラウンド導電率を有機物の酸化によって生じる導電率と識別する方法は、両プロセスの完了した状態を相対的に比較して行なわれる。

酸化の場合、そのプロセスは短時間、即ち1~20分以内で完了する。それ故、酸化プロセスに依拠する導電率の変化は実質的に非直線的な関数であつて、比較的短時間のうちに漸近的にその最終値に近づく。

他方、夾雑物混入によって生じるバックグラウンド導電率は、或る程度は、上記酸化の間に試料中に拡散する極く微量の夾雑物混入に依拠する関数である。従つて、その導電率は、試料の導電率において、二酸化炭素の発生とは関係なく漸次増大する。この酸化の間に拡散する夾雑物混入のレベルはその飽和レベルを数段下回るので、この間

の導電率は実質上直線的に変化し、二酸化炭素の発生によって生じる非直線的な導電率の変化から数学的に識別することができる。

二酸化炭素がセルから拡散し去るような他の機構も、この機器に起因する導電率変化に加味することができる。これらも、酸化反応が完了する間の比較的短時間の内には平衡状態に達せず、その間は直線的に変化するようである。機器によって生じる導電率の直線的な変化と酸化によって生じる導電率の非直線的な変化との識別は、超純水の導電率の時間に関する二次微分を観察することによって達成される。この二次微分が所定の測定精度内でゼロになると酸化反応が完了したことになる。導電率の時間に関する一次微分もモニターされ、上記二次微分がゼロになる時点での一次微分値が、機器によって生じるバックグラウンド導電率カーブの「傾き」であり、これを、バックグラウンドノイズの総量を示すものとして用いることができる。そして、このバックグラウンドノイズを導電率の測定値の変化から差し引くと、その残りが、試料中に存在した炭素が二酸化炭素に酸化されることによって生じた導電率となる。

本発明に従えば、上記の他に第三の類に属する過程をも考慮しなければならない。これは、超純水中の有機物質が、最終生成物よりも導電率の高い中間段階を経てのみ二酸化炭素に酸化されるものである場合に生じる。従つて、このような場合を識別して正確な補償を講ずる手段が必要となる。これは、導電率曲線の二次微分を、先述したのとほぼ同様にモニターすることによって行なわれる。

このように比較的複雑な酸化反応の場合には、酸化が完了するのに15~20分間かかることがわかっている。これは、本発明の装置を使用する上で、それ自体克服できない障害ではないけれども、できれば試料採取時間を短縮するのが望ましいことは明らかである。同一のプロセスの流れから一定時間毎に超純水試料を採取してその有機炭素総含量をモニターすれば、経時的な導電率曲線は、有機炭素含量が急激に変化しない限り試料ごとに本質的には非常に似かよつた値となることがわかっている。従つて、本発明の第3発明のように、或る試料について、導電率の初期値が、先に採取された試料について記録された導電率の初期



値から所定の範囲内で外れることがない限り、その試料の有機炭素総含量の最終値も、先の試料について導き出された値と実質的に同じであると確信をもって結論づけることができる。このことは、有機炭素含量を繰り返しモニターする場合のスピードアップに効果的に利用することができる。

#### 〔実施例〕

まず、本発明の好ましい一実施例による典型的な試料セルを第1図に符号10で示す。このセル10は、有機炭素の存在量が分析される超純水の流入水の水源にポート12で連結されるように構成されている。超純水はポート14から流出する。図面には示していないが、必要な場合には、調整バルブを設けてもよい。高純度システムにおいては、試料セル10の各部はテフロン又はそれに匹敵するぐらいに化学的に不活性な物質で構成すればよい。採取する超純水試料のプロセス・ストリームは、既述したように、一般に半導体製造工程の水、医薬品製造、有機化学研究、バイオエンジニアリング及びその他の高精度実験や工業操作に用いられる超純水等からなる。

セル10は主要な本体16及び18からなっている。流水中に溶出する不純物の量を極力抑えるために、本体16は既述したテフロンで構成するのが好ましい。このテフロン製の本体16の凹所に、テフロンと同じく反応性に乏しい水晶によって構成した水晶窓20を設け、これにより試料室24を形成させる。なお、高圧の系の場合には、窓20にかかる圧力を制限する手段を設ける必要がある。2個の本体16及び18を連結するねじの如き固定機構（図示せず）により水晶製の窓20をOリング22に押圧し、試料室24から漏水しないようにする。液密に構成された試料室24内には2個の同心円状の円形及び環状の電極26及び28が夫々設けられている。この電極は好ましくはチタン製であるのが良く、拡散に対するコンダクタンスの違いに応じて、他の素材、例えば、パラジウム、イリジウム、ロジウム、白金、その他で代用することができる。電極は、図示のように面取りされ、密封性を確保するためにテフロン製の本体16内に圧入されるのが好ましい。

このように電極を同心円状に配置するといくつかの利点が生じる。これらの利点のうちでも、最

大のものは、電極を同心円状に配置することによってセル定数がきわめて大きくなり、両電極26と28との間の静電容量が比較的小さいにもかかわらず、導電率の変化に対する機器の相対的な感度を良くすることができることである。図示のように、電極26、28は夫々試料室24の壁面と同一平面をなし、これにより、気泡の発生、電極の汚染等が防止される。中心電極26の背面には通常の温度センサー27を好適に取り付けることができる。これにより、温度変化に伴う試料のコンダクタンスの変化を補償することができる。チタン電極26、28は通常のA/D変換器30を介してコンピューター又はそれに等価のデータ処理装置32に連結され、経時的に試料室24内の超純水の導電率の変化をモニターする。

一方、本体部分18内には、その挿入口を通して紫外線ランプ34が挿入されており、これに通電することによって紫外線を発生させる。紫外線ランプ34は通常の低圧水銀灯で良い。この形式のランプは、主として253.7nmの波長の光を放射し、約3%程度の184nmの波長光を放射するために選ばれる。この184nmの放射光は有機化合物分子を非常に分解し易い。そして、この波長の光を用いる場合、水晶性の密20がこの波長の光をよく透過し得る物質であることが要求され、アメリシル社（Ameresil Co.）製のスーパーシル（Supersil）として知られているガラスが適している。同様の理由から、セル中の超純水の量も意識的に小量に保たれる。本体18内に設けられた光源室38の背面は、符号36で示すように鏡面に構成され、紫外光を有効に利用できるようになされている。ランプ34の設けられた光源室38は乾燥窒素又は上記波長光を吸収しないような気体で充填されているのが望ましい。光源室38内が、例えば空気又は酸素で充填されていると、酸素、紫外線ランプ34から放射される紫外光を実質的にほとんど吸収してしまう。

超純水試料は目的のプロセスから試料室24に導かれ、ここでバックグラウンドコンダクタンスの読み取りが行なわれる。次いで、紫外光を照射し、超純水のコンダクタンスを時間の関数としてコンピューター32によりモニターする。このモニターの結果が、有機反応が完了したことを指示した時、以下に詳述するようにして超純水試料中

の有機炭素が検出される。つまり、上記酸化反応が完了すると、有機物中のすべての炭素が二酸化炭素に変換されたことが示され、超純水中の二酸化炭素の含量と導電率との公知の相関関係に基づいて、導入試料中の有機炭素の含有総量を示すアウトプット値が形成される。例えば、「有機炭素測定のための新しいアプローチ」、ポイリアーその他著、アメリカンラボラトリー、1978年12月発行（“A New Approach to the Measurement of Organic Carbon”, Poirier et al, American Laboratory, Dec.1978）に、上記相関関係が示されている。

一般に、モニターする超純水試料には充分量の酸素が含まれており、酸化剤を特別に添加する必要はない。しかし、もしそうでない場合でも、過塩素酸塩等の酸化剤は、新たに不純物を生ずる原因となりやすいので使用しないほうが好ましく、酸化剤としては純酸素を用いるのが好ましい。

第1図に示すような単一の試料室24を用いることによりいくつかの利点が生じる。まず第1に、従来のレーガン特許の装置のように照射室と導電率測定室との間で水又は二酸化炭素を移送する必要がないため、その装置を採用した場合に必要な機器及びそれに付随したシステムが試料に接触することによつて生じる不純物や夾雑汚染物質の混入する機会を減らすことができる。更に、紫外線ランプ34によつて放射される紫外光に電極26と28とが直接されされるために、これらの電極26と28とが有機物等で汚染されることがない。一般に、測定機器そのものが超純水試料中にイオン種を混入させる主因となり、炭素化合物の酸化によるコンダクタンスを正確に測定することができない。従つて、生じた誤差を補償する手段を見出す必要がある。測定しようとする炭素の含量が100ppb以下のように低い場合には、チタン電極のような測定機器の構成物質の溶出が問題となり、コンダクタンスが経時的に安定しない。即ち、チタンが一定の割合で絶えず溶出し、それにつれてコンダクタンスが絶えず増大するよう

に二酸化炭素を吸収することも同様に誤差を生じる原因となる。上記以外にも、測定機器に起因した誤差の生じる可能性は疑いもなく存在する。後述するように、本発明による測定機器システムでは、炭素が酸化される間、すべての測定機器による誤差が比較的一定の割合で生じるために、その誤差と有機物炭素含量の低濃度における二酸化炭素の導電率への寄与とを識別することができる。この場合、測定機器による誤差が絶えず生じるために、コンダクタンスの測定値は決して安定化することはない。試料中の有機物濃度が高ければ、このような誤差を問題とする必要はない。何故ならば、測定機器による誤差の超純水試料溶液中の総コンダクタンスに占める割合が相対的に小さくなり、有機物質の酸化による導電率曲線が漸近線に近づいて、上記総コンダクタンスが実験誤差内で安定化するからである。

本発明の更に好ましい実施例に従えば、図示の試料セルを実質的に改良して、更なる問題点に対処するようにしている。例えば、当初、図示の試料セルで実験を行なつたところ、上記試料セル本体のテフロン物質が二酸化炭素を吸収したり再放出したりするために、当然のこととして、超純水試料中の有機炭素含量の測定が不正確になることがわかつた。また、テフロンは紫外光にさらすと劣化する可能性があることも明らかになつた。従つて、このような物質をすべて除き、試料セルを溶融シリカとチタンとバイトン（Viton：デュポン社の登録商標）のみから構成するのが望ましい。更に、バイトンが紫外線照射により劣化するような場合には、そのバイトン製のシールが直接紫外線照射にさらされないように遮蔽することが望ましい。

試料セルを再構成しなおしたもう1つの目的は、紫外線ランプによる電気的なノイズを減少させるために、上記試料セルのセル定数を約0.1にまで低下させることである。

当初の試料セルの構成では、試料全体にわたつて均等な感度を得られないという難点があつた。そして、新たにセルの構成を考えることにより、上記感度を均等にし、導電率曲線をより理想化して、予想可能なものとした。

試料セルは、通常のパルス負荷に適合するように、400psiまで安全なように設計することが望ま

しいと考えられている。このことは、水圧の低下が起こり得る限り、その水圧低下により、正確な測定を阻害する気泡を生じるので、特に望ましい。また試料を400psiまでの圧力で処理できるようにすることは、単に出口側のバルブを閉じるだけで検査用の超純水試料をトラップできて、本装置を、実質上あらゆる実験プロセスの超純水流に用いることができることを意味する。

更に、新たな試料セルは、紫外線ランプの取り換えが容易にでき、紫外線照射室の組み立てが容易であり、必要な機械仕上げを単純化するように設計されている。

また、再設計された試料セルでは、セル中の試料のいずれの場所における温度のどのような変化に対しても適合するように電極が構成され、それゆえ、測定結果が更に均等になる。同様の理由から、導電率測定結果を正しく補償するのに重要な温度センサーは外部の環境から熱的に充分絶縁される必要がある。一方、試料溶液には親密に接触させておく必要がある。また、電極を構成するチタン金属も外部の環境からは熱的に絶縁されて、これらの電極が試料温度と迅速に平衡に達することができるようにする必要がある。同様に、温度変化をできるだけ抑えるために、信号を増幅するのに用いられる増幅器を試料室から熱的に絶縁して、この増幅器によって生じた熱が試料に伝わらないようにしておく必要がある。

最後に、超純水試料の排出時間を短くして、気泡が残つたり、夾雑汚染物質ができる限り残らないようにするために、試料が完全に酸化されたときに、超純水試料を迅速かつ完全に流し出すように試料室を設計することが必要であった。

上述したほど重要ではないが、試料セルに積極的な温度制御装置を付加できるように試料セルを設計することが望ましい。例えば、熱電冷却器を試料収容器に取り付けて、これを、試料温度を制御するためのフィードバックループに用い、有機炭素含量を決定するのに欠かせない部分としての導電率の温度補償を省略しても良い。

紫外線照射室に主周波数の異なる2個の紫外線ランプを設けて、異なる有機化合物の分析を行なうようにすることも望ましい。

最後に、紫外線照射室は、例えば、他の夾雑物等を介在させることなく直接試料室に面するよう

にすることが望ましい。

第11図及び第11図の一点鎖線12-12に沿った断面図である第12図に本発明の試料セルの上記好ましい実施例を示す。第11図には更に、本システムの残りの部分との関連も示す。

超純水試料は、外部電極60と内部電極62とガラス窓64及び66によつて形成される試料室に導入される。外部電極60には流入口60b及び排出口60aが図示の如くに設けられている。流入口60bは、加圧された超純水の供給源に直接接続されており、排出口60aは排水路に通じている。試料バルブ76はこの排出路の途中に設けられている。そして、制御器71の制御下で、バルブ76を閉じることにより測定サイクルが始動し、排出流を止めて分析しようとする超純水試料をトラップする。そして、電極60と62との間で温度補正された導電率のバックグラウンド値が測定される。次に、紫外線ランプ72のスイッチを入れ、試料中に存在する有機物質を酸化する。そして、この結果生じた導電率の温度補正值の変化が測定され、その値から二酸化炭素濃度が計算され、制御器71の表示部に有機炭素総含量のppb値として有機物濃度が表示される。その後、バルブ76を開いて新たに超純水を供給し、試料室内をバージするとともに洗浄して次の測定サイクルに移る。

照射室は、既述したように、その全体がチタンとスーパージルのような高純度の熔融シリカとから構成される。試料を密閉するために必要なシール材はバイトンのような耐久性物質からなり、劣化しないように紫外線に直接さらさないで遮蔽しており、従つて測定妨げとはならない。試料室は、気泡を排出し易いように、その排出口を上にして垂直に配されるのが好ましい。試料室は、150psiの連続圧及び400psiのパルス圧のシステム圧力で操作されるように設計されている。試料バルブ76は、低濃度の有機炭素含量の測定においては夾雑物汚染源となりやすいので、これを超純水試料の下流側に設けて、この問題を解決した。

既述したように、184nmの光は分子状酸素を励起させて炭素と結合するラジカルを生成し、このラジカルは非常に強力な酸化剤となるので、184nmの照射光は非常に望ましい。しかしながら、使用する低圧水銀灯は、放射する紫外光のう

ちのわずかに3~6%の184nmの紫外光を放射するにすぎない。残りの放射光は主として254nmの紫外線である。従つて、上記両波長に該当する周波数の光を充分に透過するようなガラスを選ぶことが重要であり、上記スーパージル材料がそれに  
よく適合する。184nmの照射光が酸素に吸収され易いので、紫外線ランプ72の周囲に空気が存在すると好ましくないことは容易に理解できよう。この紫外線ランプ72を囲繞する密閉室内に窒素を充填するために、充填弁78及び逆止弁80が  
それぞれ設けられている。そして、もちろん、実際の工程中においては、通常、この紫外線照射室には窒素が充填されている。一方、紫外線ランプの交換が必要になった場合には、使用者が、この紫外線照射室の窒素パージを容易に行なうことが  
できるようになっている。

第11図から理解できるように、導電率センサーは事実上試料室と一体に構成されている。対向電極60と62とは、その全体にわたって等しい容積感度を生じるように等しい間隔で、かつセル定数が0.1を丁度上回るような距離で互いに離間されている。各電極の表面は絶えず強い短波長の紫外線照射にさらされていて、その照射により電極表面が清浄に保たれ、導電率を正確に測定する妨げとなる有機物による汚染が防止されている。  
中心電極62内には固定の温度センサー82、例えばアナログ・デバイシズ社(Analog Devices Company)のモデルAD 590 LFが設置されている。また、サーミスタを用いることもできる。この温度センサーは±0.05℃の精度で温度測定ができる。大きな電極表面及び大きな電極容積が試料室の全域にわたって試料の温度を調整する役割を果たし、これによつて、試料の正確な平均温度を得ることができる。中心電極62は、温度センサー82を固固定する背面板63を用いてガラス窓  
66に固着されている。

セルの組み立ては透明なプラスチック製の背面カバー83を取り付けることによつて完了する。このプラスチック製背面カバー83を通して、内部電極を挟む第1及び第2の窓64、66を通して紫外線ランプからの紫外光を観察することができる。温度センサー82及び中心電極62のリード線は背面カバー83に穴をあけて導出し、一方、外部電極60への電氣的な接続は直接行なう

ことができる。紫外線ランプ72はアルミニウム製の部材68と70との間に取り付けられ、試料室を密閉したままで取り外しが可能であつて、その状態では、そこから試料室内に観察することが  
できる。

第13図は本発明の機器の動作シーケンスを示す。Aで示されるグラフ値は経時的に測定された導電率を表わす。第13図の底辺に沿った二つの帯グラフは、バルブ76の開閉シーケンス及びランプ72を照射する周期をそれぞれ示す。

第I領域では、バルブ76は開かれていて、ランプ72のスイッチがはいっている。この周期の間、超純水試料は供給源から照射室を通つて絶えず流れていて、パージ効果を有する。紫外線ランプ72のスイッチを入れると、照射室内に残留する物質は全て酸化される。バルブ76を開いたままの状態、短時間、紫外線ランプ72のスイッチを切ると、試料室内の残留二酸化炭素は全て排出される。次に、第II領域においてバルブ76を閉じると、この周期間の導電率のバックグラウンド値、即ち、酸化前の試料の導電率が測定されて温度補償される。第III領域においては、バルブ76は閉じられたままであるが、紫外線ランプ72のスイッチがはいっている。この間、試料内の有機物が二酸化炭素に酸化され、導電率が徐々に増加して、図示のように漸近値に近づく。この挙動については、後に、より詳細に説明する。第13図には、導電率の初期値と最終値との差ΔCが図示されている。温度が適切に補償されていると、このΔCが、超純水試料中に当初含まれていた有機炭素の総含量を示す。この後、第13図の右端に示したように、再び第I領域が始まる。

第2図は、温度及び機器のバックグラウンド値の変化を補正された超純水の導電率の理想化された経時変化を示しており、上記超純水に含有された有機炭素は紫外光によつて酸化されている。図において、縦軸は導電率Cであり、この導電率は25℃における超純水の導電率の初期値0.055μmhosを起点として、50ppbの有機炭素混入水(25℃)の導電率0.5μmhosに近い値から、おそらく、5ppmの有機炭素混入水(25℃)の導電率5μmhosまで変化する。示されている典型的な曲線が1つの漸近値に近づいていることがわかるであろう。これが通常の状態である。典型的に

は、超純水を紫外光にさらし始めてから1～5分のオーダーでこの漸近値に近づく。曲線が、実質的に直線的に変化しないことも明らかであろう。

第3図は、種々の有機炭素含量を有する超純水試料の導電率についての曲線を示す。紫外光にさらすことによつて有機炭素が酸化され、導電率が経時的に変化することがわかる。図からわかるように、混入物の濃度を広範囲にわたつて変えても、上記曲線の漸近値の相対的な差はあまり大きくなく、特に低濃度の有機炭素含量領域においてその差は小さい。即ち、有機物の量を比較的広範囲に変えてみても、酸化後の超純水試料の導電率の極限值は全く似たような値である。従つて、導電率を測定してこれらの超純水試料を相互に識別するとすれば、バックグラウンドノイズや他のい

かなる誤差も厳密に除くことが必要となり、本発明はこのような目的を達成するためになされたものである。

第4図は、有機物を含まない超純水を試料室内に密閉して経時的に紫外光を照射した場合の導電率の温度補正曲線を示す。この曲線は、チタンやその他の機器構成物質が水中に溶出するために経時的に変化する。この場合、経時時間のタイムスケールは数日単位のオーダーである。この曲線においても、機器によつて生じる誤差原因物質で水が飽和されると或る漸近値に近づく。しかし、この曲線の円Aで囲った原点から数分の範囲では、第4図の右側に拡大して示したように比較的直線で近似できる。円Bで示したこの曲線の他の短い時間範囲も実質的に直線で近似される。原点はやはり超純水の導電率である $0.055\mu\text{mhos}$ であり、この導電率が上記誤差原因を生じる物質で飽和されると非常に大きな値にまで達する。しかしながら、飽和点に達するまでの時間は日単位である。

機器に起因した導電率の変化を示す第4図の曲線の最も左側の部分を拡大して、有機物が二酸化炭素に酸化されて生ずる導電率の変化を示す第2図に描き込み、符号40を付す。この二つの曲線の和が、本発明による測定で検出される実際のデータの典型的な形を示す曲線になる。即ち、第2図に示した曲線の水平部分がこの曲線の非直線部分に重ねられた直線部分で置き換えられる。これが、しばしば観察されるものである。

第5図に、この種の実験データの典型的な例を

示す。この曲線の非直線部分42は第2図のそれと同様であるが、機器によるバックグラウンド値に起因する第2図の曲線40の直線部分を加えた結果である直線的ではあるが水平でない部分44が生じる。

従つて、例えば、最初の機器製作時に、その典型的な機器の飽和曲線を測定し、第2図の曲線40を得ておくと、実際に実験して得られたデータからこの値を差し引くことにより補償曲線が得られることになる。しかしながら、このようにしても、実際には、正確な測定結果は得られない。第6図にその理由の一つを示す。第6図に示された数本の曲線46は全て第2図の曲線40に相当するものであり、この機器に起因した誤差は、所定の有機炭素含量を測定する間の数分間は比較的直線的に変化するが、その変化速度は全ての試料及び測定条件で同じではなく、従つて、このような測定は再現性がなく、上述したような実験データを補正するための基準線を予め設定することはできない。更に、機器物質を紫外光にさらすと、機器による誤差が予想外に大きくなり、このために、ただ単に実際の実験データから基準線に基づく補正を行なつたとしても、正確な測定は行なえないであろう。従つて、有機炭素化合物の酸化反応が完了する時点を決して、適用すべき補正を算出するための更に精密な技術が必要となり、これが本発明によつて達成されるものである。

第7図は、第5図に示した曲線に相当する曲線の拡大図であり、図示のように短時間（例えば1～10分間）の間は実質的に直線的に変化する機器に起因した導電率の経時変化曲線50と、実際に測定した導電率を時間に対してプロットした曲線52との差を示す。曲線52の非直線部分52aは、炭素含有成分が酸化されて二酸化炭素を生じることによるものである。この酸化反応が本質的に完了すると、曲線52も直線的に変化する。

温度補正した導電率のその後の増加は、機器にのみ起因した導電率の増加である。従つて、曲線52の直線部分を、縦軸である導電率の軸まで延長して切片 $C_{\text{CO}_2}$ を求めると、導電率の総和を表す曲線52と機器に起因した部分50との差、即ち、有機炭素の酸化によつて生じる二酸化炭素にのみ起因した変化量が求められる。そして、導電率 $C_{\text{CO}_2}$ に対するこの値は、前述したポイリアーら

の文献に示されたデータを用いて、試料中の有機炭素含量に対する値に直接変換することができる。

上に概説したアプローチにおいては、曲線 5 2 が直線となる時点コンピュータによって決定することが必ずしも容易でないことが唯一の欠点である。第 8 図に、a ~ c の 3 つの曲線を示す。この第 8 図に、曲線 5 2 が直線となる時点を決する方法が示されている。第 8 図 a は第 7 図の曲線 5 2 を再現したものであり、導電率が経時的に非直線から直線に変化する特徴的な形を示している。第 8 図 b は、上記曲線の一次の時間微分を示し、時間に関する  $dC/dt$  を縦軸に示した。時間 T において破線で示したように、有機炭素の酸化反応が完了する時点において上記一次微分  $dC/dt$  の値は、ゼロではない水平な値になる。第 8 図 c は、時間に対してプロットした導電率の二次の時間微分  $d^2C/dt^2$  を示す。この二次微分が、サンプリングエラーを考慮したゼロ近傍の或る小さな値  $\pm$  以内におさまる時、第 8 図 a の導電率曲線は直線となり、酸化が完了したことを示す。こうした値を全て適当に温度補正すると、適用すべき補正值を形成させることができる。即ち、機器によって生ずる誤差  $dC/dt \cdot T$  ( $dC/dt$  は機器によって生じる導電率変化曲線の傾き、時間 T は酸化が完了したと決定される時間) を時間 T における導電率の総変化から単に差し引くだけで、残りが二酸化炭素に起因した導電率変化となり、上述したように、これを、紫外光によって酸化される以前の超純水試料中の有機炭素含量に対する値に直線変換することができる。

上述したような状況及び第 8 図に示した曲線は、超純水の導電率に対する有機炭素の寄与が機器の寄与に比べて比較的小さい場合に生じる。このような状況においては、酸化が完了に近づいていることを示すために、上記二次微分がゼロに近づくことを用いるべきである。他の場合、即ち、有機炭素含量が比較的高かつたり、はじめて機器を取り付けたりする場合には、異なるアプローチがなされる。第 9 図に、このような状況の 1 つを示す。第 9 図 a に示したように、超純水の導電率がピークに達し、その後、下降し始める場合がある。例えば、試料セルに連結された超純水の経路を通じて二酸化炭素が拡散すると、超純水の導電

率が減少して、このようなことが起こる。しかしながら、一度導電率がピークに達してから下降し始めると、反応が完了していることは明らかである。従って、このピーク時の導電率のデータが試料中の有機炭素含量を示す。しかも、この値は、第 9 図 b に示した導電率曲線の一次の時間微分をモニターすることによって容易に得ることができる。図示のように、この微分曲線がゼロ又は負になる時に反応が完了し、この時点における導電率から、二酸化炭素に酸化された有機炭素の総量を計算することができる。この場合には、機器によって生じる導電率の変化はわずかであり、無視できる。

本発明者らは、本願で本質的に図示したような試料セルを用いると、導電率の一次微分及び二次微分の両者をモニターするだけで、第 9 図及び第 8 図にそれぞれ示したように、上記一次微分又は二次微分の一方が有機炭素含量に基づいてゼロに近づくことを見出した。第 8 図の曲線は、通常、50ppb 以下の有機炭素含量の場合にみられ、他方、第 9 図の曲線は有機炭素含量が高い場合の典型的な例であり、その開始端は、実際の機器によって生ずるバックグラウンド値の関数である。

第 8 図及び第 9 図に記載したような導電率の一次微分及び二次微分を計算し、見積もるにはいくつかの方法があることは容易に理解されよう。そして、これらを実施する基本的な態様においては、専用のアナログ微分回路が使用されることは想像できるだろう。これらの装置は、有機炭素含量を直接表示できるように他の回路素子と一体に設計することが多分可能であろう。一方、導電率のデータをデジタル値に変換するための通常のアナログ-デジタル変換器とともに、汎用のデジタルコンピューターが使用可能なことも容易に理解されよう。

既に実験的に成功している好ましい例においては、導電率を 13 秒毎に測定して、そのうちの最後の連続した 5 つの測定点をカーブフィッティングして直線で近似させ、その直線の傾きをモニターして、その一次微分が水平になるか否かを決定する。同様に、一次微分値の連続した 5 点をカーブフィッティングして直線で近似させ、その直線の傾きを測定することにより二次微分をモニターする。いずれにしても、最初にゼロに近づいた

微分値を用いて、上述の如く、有機炭素の酸化に基づく導電率変化を求める。このように、機器によつて生じる超純水試料の導電率の変化速度と比較した相対的な有機炭素含量に応じてアプローチの仕方が選択される。

以下の実験例 I は、超純水試料中の有機炭素含量を上述のようにして実際に測定して得た実験結果を記載したものである。データ欄は 6 つあり、左から右に、試料採取時刻、経過時間、導電率 ( $\mu\text{mhos}$ )、試料温度 ( $^{\circ}\text{C}$ 、中心電極の背面で測定) 及び導電率測定値の一次及び二次の時間微分

をそれぞれ示す。このうち、最後の 2 つのデータ欄は、試料の 5 点をカーブフィッティングさせる手法を用いており、かつ二次微分は一次微分を用いて計算されるので、各々 5 番目及び 9 番目のデータ欄からしか始まらない。導電率測定値をグラフにすると、第 10 図の上側に示したような曲線になる。グラフから明らかなように、曲線は右端で直線的に変化するようになり、酸化反応が完了したことを示す。そしてそれ以後の導電率の変化は下側の曲線によつて示したように、機器により生じる誤差に基づいて直線的に変化する。

# 実験例 I

時刻 (HR:MIN:SEC)	経過時間 (SEC)	導電率 (MICROS)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	DC/DT (MICROS/SEC)	D <sup>2</sup> C/DT <sup>2</sup> (MICROS/SEC <sup>2</sup> )
バックグラウンド測定					
9:38:35	0	.065	23.81	0	0
ランプ・オン、酸化開始					
9:38:50	0	.099	24.02	0	0
9:39:3	13	.139	24.16	0	0
9:39:16	26	.185	24.32	0	0
9:39:28	38	.243	24.49	0	0
9:39:41	51	.293	24.67	3.8874803E-03	0
9:39:54	64	.326	24.86	3.8090918E-03	0
9:40:6	76	.357	25.05	3.3872851E-03	0
9:40:19	89	.381	25.25	2.6544229E-03	0
9:40:32	102	.401	25.42	2.1485315E-03	-3.5957636E-05
9:40:45	115	.42	25.57	1.8229599E-03	-4.0926163E-05
9:40:59	129	.436	25.73	1.4988779E-03	-3.526866E-05
9:41:12	142	.448	25.9	1.278984E-03	-2.5812067E-05
9:41:25	155	.462	26.08	1.1222675E-03	-1.9353856E-05
9:41:39	169	.47	26.21	9.398618E-04	-1.6001923E-05
9:41:52	182	.483	26.32	8.734737E-04	-1.2081323E-05
9:42:6	196	.491	26.47	7.912241E-04	-9.05495E-06
9:42:19	209	.502	26.58	7.4734534E-04	-6.680404E-06
9:42:32	222	.514	26.68	8.0459425E-04	-2.872771E-06
9:42:46	236	.525	26.83	7.978849E-04	-1.039593E-06



時刻 (HR:MIN:SEC)	経過時間 (SEC)	導電率 (MICROS)	温度 (°C)	DC/DT (MICROS/SEC)	D <sup>2</sup> C/DT <sup>2</sup> (MICROS/SEC <sup>2</sup> )
9:42:59	249	.534	26.96	8.219301E-04	8.10708E-07

酸 化 完 了

経過時間(酸化)=4分9秒

初期バックグラウンド導電率=.065  $\mu$  mhos/cm

最終バックグラウンド導電率=.279857  $\mu$  mhos/cm

温度変化=3.15°C

$\Delta C$ (機器)=.20466059  $\mu$  mhos/cm

$\Delta C$ (CO<sub>2</sub>)=.254143  $\mu$  mhos/cm

有機炭素総含量=10.341327ppb

未補正有機炭素総含量=33.676432ppb

上記コンピュータアウトプットデータによれば、進行した酸化反応はほぼ4分9秒で完了し、超純水の導電率の初期バックグラウンド値は0.065  $\mu$  mhos/cmであり、このバックグラウンド値は、機器に起因した変化のために最終的に0.279  $\mu$  mhos/cmまで増大した。また、温度の変動(導電率の値を相互に比較し得るように補正するためにコンピュータにより用いられた。)は3.15°Cであつた。用いたLの値は $\pm 10^{-5}$ であり、導電率値の二次微分の最後の5点の値はLより小さくなり、機器によつて生じた導電率の変化はほぼ0.204  $\mu$  mhos/cmと計算され、また、炭素の酸化によつて生じた導電率の変化は0.254  $\mu$  mhos/cmであつた。この最後の値から、超純水試料中の初期の有機炭素含量はほぼ10.3ppbと計算された。もし機器によつて生じた変化を補正しなければ、見かけ上の有機炭素含量の値は33.6ppbとなつたであろう。従つて、この見かけ上の導電率をこのように補正する本発明の方法が有益であることは明白である。

第8図及び第9図の説明によれば、有機物を含有する超純水試料を紫外光にさらすと、本来、導電率は経時的に2通りの変化をする。第9図は、導電率の値が、所定時間の後、一定値に達するか又は定常的に減少する場合について記載してある。これを、今後、「第Ⅰの場合の夾雑物混入」と称することにする。導電率の測定値が経時的に定常的に下降する原因となる二酸化炭素の漏れは、機器を適当に設計することによつて実質的に解消することができる。第8図には、導電率が経時的に非直線的に変化し、その後直線的になり、徐々に増加する状態にある場合を示した。これ

を、今後、「第Ⅱの場合の夾雑物混入」と称する。その後、過渡的にピーク値に達し、その後下降して定常値に達するという第Ⅲの夾雑物混入状態が発見された。これを、今後、「第Ⅲの場合の夾雑物混入」と称する。この第Ⅲの場合の挙動は、夾雑物不純物が酸化されて、最終の二酸化炭素生成物よりも導電率の高い中間生成物を生じることによると信じられている。アセトンがこのような挙動を示す良い例である。酸化されて同様の中間体を生ずる他の化学物質としてブタノールがある。

第Ⅰの場合、第Ⅱの場合及び第Ⅲの場合を理想化して比較した例を第14図に示す。第14図aは、第Ⅰの場合、第Ⅱの場合及び第Ⅲの場合に対する導電率の経時変化をそれぞれ示す。第14図bは、その導電率曲線の一次の時間微分を示し、第14図cの曲線は、これら三つの場合の導電率の二次の時間微分をそれぞれ示す。ここに図示し、また既述もしたように、第Ⅰの場合の挙動は、最終的に直線的な漸近線(水平或いは下降する)となる第9図のものに相当し、一方、第Ⅱの場合の挙動(漸近値が上昇する)は第8図に示したものである。第14図aに示したように、第Ⅲの場合のデータは、或る早い時期にピーク値に達し、その後下降して、酸化反応の完了後、最終的な漸近値になる導電率変化を示す。この第Ⅲの場合の夾雑物が完全に酸化される時点、即ち、その導電率が一定となる時点を、第Ⅰの場合及び第Ⅱの場合の挙動に関連して上述したように導電率の一次微分及び二次微分をモニターすることによつて決定することは比較的簡単なことである。即ち、第14図cに示したように、第Ⅲの場合の導電率の二次微分がゼロ点を二度目に通過する時点



が第14図aの導電率の経時変化曲線の屈曲点にあたり、第Ⅰの場合も第Ⅱの場合も、その導電率の二次微分が二度ゼロ点を通り過ぎないことに注目すると、更なる改良を行なうことができる。従って、導電率の二次微分が二度ゼロ点を通り過ぎる場合に、試料が第Ⅲの場合の混入夾雑物を含有すると結論づけることができる。そして、その後、導電率の一次微分がゼロに近づくと、導電率はその漸近値に近づき、その時点で、試料の導電率のバックグラウンド値に対する補正を行なうことができる。これが第14図aのCoに相当し、導電率の総変化量からこのCoを差し引いて $\Delta C$ を求め、この $\Delta C$ を温度補正すると、正確な導電率の値が得られる。そして、この値を、上述のように、有機炭素含量の値に変換することができる。

従って、この第Ⅲの場合のデータは、第Ⅰ及び第Ⅱの場合のデータに関連して用いられる技術を改善することによって解析される。即ち、導電率の二次微分をモニターして、その導電率の二次微分が負となり、その後再度ゼロを通り過ぎるかどうかが判定される。導電率の二次微分曲線が二度目にゼロに達する時に導電率の一次微分がもし負であれば、第Ⅲの場合が進行中であつて、酸化反応がその対応導電率曲線の屈曲点を進行していることになる。第Ⅲの場合の曲線がその漸近値に近づいたかどうかを決定するのに二つの異なる試験を適用することができる。即ち、導電率の一次微分をモニターして、この一次微分が、受け入れられる範囲に小さくなる時点を決めるか、又は、導電率の二次微分が正の側から再度ゼロに近づくようになるまでこの導電率の二次微分をモニターするかである。

以下に示すデータは、多くの場合、第Ⅲの場合の反応が、典型的には15又は20分と比較的長い時間完了しない場合を示す。曲線を最終部分が漸近値に近づくと、指数関数又はそれと類似の形の曲線をデータのこの部分にカーブフィッティングさせ、これにより漸近値を計算することが恐らく可能であろう。しかしながら、これまでのところ、充分満足できるような公式は得られていない。導

電率の到達するピーク値は、導電率の到達する最終値と同様に再現可能であることは明らかである。従って、同一の実験装置、プロセスプラント、試験装置等からの試料によって得られる一連の導電率のピーク値をモニターし、これらのピーク値が全て所定の限度内、例えば $\pm 2\%$ 以内に相互におさまっていることを確認すれば、全測定領域にわたって実験を行なった場合の導電率の最終値は同様に $\pm 2\%$ の誤差範囲内にあると結論づけることができ、従って、超純水試料の有機物濃度における著しい変動はないと推定できる。このことは、所定のプロセスを連続的にモニターするのに非常に有用であり、容易に傾向検知に適合させ、表示することができる。実際、システムを作動させる制御器71は連続的に試料の導電率をモニターし、そのピーク値が、1個以上の先行するピーク値から予め定めた値以上に外れた場合を除き、ピーク値を読み取った後は直ちに上記導電率の値をダンプする。

以下の実験例Ⅱは、第Ⅲの場合の有機夾雑物を含有する試料の延長した解析により生じたデータを示す。本例は、データ欄が追加してあるが、先に実験例Ⅰとして示したものと一般的に比較することができる。導電率の一次微分及び二次微分についてのデータは、上述のように、これらの関数を誘導するために用いられるプロセスの性質上、必然的に、その最初の2~3の値は示されていない。測定が208秒を過ぎたところで、第Ⅲの場合の夾雑物混入であることがわかるであろう。これは、導電率の一次微分が負となることに注目することによって判定される。導電率の二次微分が317秒後に正になった時（最初の正の値は実験例Ⅱには示されていないが、実際には、これが二度目である。）、導電率のピーク値が前の部分の測定と比較され、その偏位がほぼ0.843%であることが判定される。この値は許容偏位0.5%より大きく、従って、測定は続行された。そして、最終的に、ほぼ1087秒後に酸化が完了したと考えられた。有機炭素含量は129.7ppbであつた。

35

36

## 実 験 例 II

時間 (SEC)	温度 (°C)	25°Cにおける $\Delta C$ (MMHOS/CM)	DC/DT $1E-5$ (MMHOS/CM/SEC)	$D^2C/DT^2 1E-5$ (MMHOS/CM/SEC <sup>2</sup> )	リアルタイム有機炭素 総含量 (PPB)	粗導電率 (MMHOS/CM)
4	28.664	0	0	0	0	.0825
16	29.103	.05908	0	0	2.404	.1474
28	29.421	.24178	0	0	17.5	.3478
40	29.738	.45866	0	0	50.45	.5888
52	30.047	.63815	1396.1	-6.7388	90.06	.7913
64	30.334	.78639	1171.6	-13.006	131.2	.9611
76	30.598	.91193	1006	-12.342	172	1.1063
88	30.838	1.021	890.95	-9.335	211.9	1.2342
100	31.056	1.121	803.74	-7.8472	252.1	1.3523
112	31.253	1.2141	723.54	-7.7782	292.6	1.4629
124	31.435	1.2977	629.36	-8.4882	331.6	1.563
136	31.602	1.3683	517.6	-9.2891	366.4	1.6485
148	31.757	1.4231	396.31	-9.501	394.6	1.716
160	31.899	1.4625	277.67	-8.9755	415.5	1.7657
172	32.033	1.488	173.31	-7.8684	429.3	1.7993
184	32.16	1.5016	86.776	-6.4571	436.8	1.8195
196	32.279	1.5063	18.624	-5.0622	439.4	1.8289
208	32.391	1.5042	-32.277	-3.8177	438.2	1.8303
第Ⅲの場合の有機炭素総含量 解析開始						
220	32.498	1.4969	-69.678	-2.8059	434.2	1.8255
232	32.601	1.4861	-96.476	-2.038	428.3	1.8166
244	32.699	1.4729	-116.06	-1.4334	421.1	1.8046
256	32.794	1.4578	-130.1	-1.0296	413	1.7903
269	32.892	1.44	-139.92	-.72141	403.5	1.7728
281	32.979	1.4224	-146.93	-.46426	394.2	1.755
293	33.063	1.4043	-151.41	-.26591	384.8	1.7368
305	33.144	1.3859	-152.85	-.099304	375.3	1.7177
317	33.223	1.3673	-152.68	.033286	365.9	1.6986
329	33.3	1.349	-151.69	.086197	356.7	1.6795
341	33.374	1.331	-149.81	.11268	347.8	1.6606
353	33.446	1.313	-148.71	.10928	339	1.6417
365	33.516	1.2954	-147.27	.094006	330.5	1.623
偏位=.84375617%						
進行中の酸化反応の延長						
379	33.595	1.2746	-146.23	.10703	320.6	1.6011
391	33.662	1.2574	-145.11	.10531	312.5	1.5825
403	33.726	1.2399	-143.36	.14621	304.4	1.5638
415	33.789	1.2229	-142.01	.1637	296.6	1.5455
427	33.85	1.2058	-139.21	.16905	288.9	1.5271

37

38

時間 (SEC)	温度 (°C)	25°Cにおける $\Delta C$ (MMHOS/CM)	$DC/DT$ $1E-5$ (MMHOS/CM/SEC)	$D^2C/DT^2$ $1E-5$ (MMHOS/CM/SEC <sup>2</sup> )	リアルタイム有機炭素 総含量 (PPB)	粗導電率 (MMHOS/CM)
439	33.91	1.1892	-137.25	.18477	281.5	1.5091
451	33.97	1.1731	-135.25	.15184	274.4	1.4915
463	34.027	1.157	-133.14	.14777	267.4	1.474
475	34.084	1.1409	-131.92	.15438	260.5	1.4566
487	34.139	1.1253	-130.16	.16125	253.9	1.4393
499	34.193	1.1098	-127.84	.18818	247.4	1.4233
511	34.246	1.0945	-125.4	.22807	241.1	1.4054
523	34.299	1.0796	-122.89	.25882	235	1.389
535	34.351	1.0651	-119.21	.26757	229.2	1.373
547	34.401	1.508	-115.41	.31109	223.5	1.3574
559	34.45	1.0373	-112.55	.29948	218.2	1.3423
571	34.498	1.0242	-107.96	.28752	213.1	1.3277
583	34.546	1.0111	-104.84	.3088	208.1	1.3135
595	34.591	.99898	-101.61	.27344	203.5	1.2998
607	34.638	.98697	-97.732	.28266	199	1.2865
619	34.682	.97538	-94.831	.30421	194.7	1.2737
631	34.727	.9642	-91.272	.28993	190.6	1.2615
643	34.77	.95346	-87.011	.31068	186.7	1.2495
655	34.813	.94316	-83.815	.30744	183	1.2382
667	34.856	.93361	-79.918	.27943	179.6	1.2274
679	34.896	.92397	-76.514	.30012	176.2	1.2169
691	34.937	.9151	-73.599	.28309	173.1	1.207
703	34.978	.90644	-69.409	.29067	170.1	1.1975
715	35.018	.89828	-66.33	.28422	167.3	1.1885
727	35.057	.89065	-62.562	.2659	164.7	1.1801
739	35.095	.88326	-59.956	.25875	162.2	1.1722
751	35.134	.87641	-56.646	.23868	159.9	1.1646
763	35.172	.86951	-53.91	.24354	157.6	1.1573
775	35.209	.86346	-51.105	.22194	155.6	1.1506
787	35.245	.85738	-48.266	.21282	153.6	1.144
799	35.283	.85188	-45.993	.20338	151.8	1.138
811	35.318	.84634	-43.695	.19372	150	1.1322
823	35.353	.84139	-41.343	.19689	148.4	1.1268
835	35.389	.83641	-38.968	.2	146.8	1.1217
847	35.423	.83203	-36.542	.1891	145.4	1.117
859	35.457	.82763	-34.095	.17801	144	1.1125
871	35.491	.82385	-32.266	.1527	142.8	1.1083
883	35.525	.82004	-30.423	.1411	141.6	1.1045
895	35.557	.81654	-29.213	.14287	140.5	1.1007
907	35.59	.81303	-27.322	.13053	139.4	1.0974

時間 (SEC)	温度 (°C)	25°Cにおける $\Delta C$ (MMHOS/CM)	DC/DT $1E-5$ (MMHOS/CM/SEC)	$D^2C/DT^2 1E-5$ (MMHOS/CM/SEC <sup>2</sup> )	リアルタイム有機炭素 総含量 (PPB)	粗導電率 (MMHOS/CM)
919	35.623	.80982	-25.409	.14584	138.4	1.094
931	35.655	.80693	-24.158	.11908	137.5	1.091
943	35.687	.80435	-22.213	.10627	136.7	1.0885
955	35.719	.80143	-21.606	.10726	135.8	1.0858
967	35.751	.79916	-20.308	.094208	135.1	1.0834
979	35.782	.79656	-19.009	.10904	134.3	1.0812
991	35.812	.7946	-17.691	.095525	133.7	1.0792
1003	35.842	.79231	-16.372	.096291	133	1.0772
1015	35.871	.79067	-15.722	.082606	132.5	1.0755
1027	35.901	.7887	-14.387	.083251	131.9	1.0739
1039	35.931	.78705	-13.726	.08362	131.4	1.0724
1051	35.959	.7854	-12.376	.069766	130.9	1.071
1063	35.988	.78408	-11.709	.070063	130.5	1.0699
1075	36.018	.78276	-11.039	.056074	130.1	1.0687
1087	36.046	.78143	-10.363	.056326	129.7	1.0677

酸 化 完 了

有機炭素総含量=129.7ppb

第15図、第16図及び第17図はそれぞれ実験例Ⅱの導電率、導電率の一次の時間微分及び導電率の二次の時間微分をプロットしたものである。第16図及び第17図の破線は、補間法によつて付け加えたものである。既に述べたように、導電率の一次微分及び二次微分の最初の2~3のデータは、実験例Ⅱのデータを作製するのに用いるコンピュータープログラムによつては計算されず、残りのデータが第16図及び第17図にプロットされている。第Ⅲの場合に特徴的な曲線の形が非常に明白である。第17図のA点の特別なピークは、第16図のAで示される屈曲点を正しく反映したものである。これらは、局所的な熱変動等によると思われる。本試験に用いられた混入物はアセトンであり、試料に129.7ppb供給された。実験例Ⅱに示された結果は、この結果が正しく得られたことを示している。

超純水中に含まれる有機炭素の総含量を測定するための機器については、既に述べた。既述のように、有機炭素の総含量を正確に測定するには、既述のポイリアーらの論文に記載されているように導電率が温度に極めて強く依存して変化するので、この温度によつて生じる変化を補償する必要

がある。更に、有機物質の総含量の酸化によつて生じる超純水の導電率の変化の測定は、有機物質を二酸化炭素に酸化することによつて生じる導電率の変化を、酸化以前の超純水の導電率及び機器によつて生ずる導電率変化から分離識別する能力を有する本発明の機器によつて可能となる。それゆえ、残りの導電率、即ち、第13図のプロットの第Ⅰ領域において測定されるような導電率は、超純水のイオン伝導率を示すものである。従つて、本発明の機器は、既述したような有機炭素含量の測定装置としてのみならず、イオン伝導率及び試料温度の測定装置としても有効なものである。

本出願を通じて、セルの電極間の導電率の測定について考察した。この電極間の導電率の測定は正確に行なう必要がある。そして、このことは、必ずしも簡単にできるものではないことが充分に理解できるであろう。このセル中の電極間の導電率の測定は、既述した本発明の実施例に従つて行なわれるのが好ましい。既述のように、本発明に従つて導電率が測定される試料セルは、その内部において紫外線照射及び酸化が行なわれるセルである。紫外線が電極に照射されると（本発明に従

つて汚染物質等を除くために実施される。)、光電効果及び光イオン効果によつてセルがバッテリーとして働き、結果的に電極間に直流電圧が印加される。これは、試料中に誘導される交流信号をバイアスするので、適当な補正が必要となる。しかし、既述した理由から、直流を生ずるこれらの部材を単に遮蔽することはできない。

好ましい実施例においては、セル電極間に印加された「バッテリー電圧」を補償するための直流電圧を発生させる能動的なフィードバックループとともにセルが用いられる。一方の電極における交流信号は超純水試料を伝播して他方の電極で検知されるが、この信号は、同様にして、他の回路素子によつて生じる非直線性を補償され、セル中の導電率に関しては直線的なアウトプットとして形成される。

既述したように、酸化反応が完了するのに要する時間は分のオーダーで、含有される混入夾雑物、紫外線の強度及びその他の要因によつて、時には10~20分にもなる。超純水水流中の有機炭素の含量を実質上連続的に、即ち、「リアルタイム」でモニターできるシステムを提供することが明らかに望ましく、例えば、有機物含量の急激な変化を検出した場合に、アラームが鳴るようにするとよい。このようなことは、第11図及び第12図のセルを二つ直列に連結し、紫外線ランプのない第1のものを上流に配し、連続的に紫外線ランプを照射する第2のものを下流に配して、各一對の電極によつて生じる導電率の信号をモニターすることにより効果的に達成される。流速を一定かつ比較的ゆるやかに、例えば0.2l/分に保つように流量制御器を上流に設ける。上流のセルは、第11図及び第12図に関連して説明したセルと機械的にも電氣的にも同一であるが、この第1のセルにはランプがないので、有機炭素は全く酸化されることがない。従つて、この第1のセルのアウトプットは試料のバックグラウンド導電率を示す。第2のセルは、第11図に関連して既述したように構成されており、ランプのスイッチが常時入れられている。従つて有機物が部分的に酸化されて、CO<sub>2</sub>及び/又は導電性の有機物中間体が発生し、導電率の正味量が増加する。そして、この二つのセルからの導電率信号の差が、下流側のセル中での短い滞留時間内に酸化が完了していないと

しても、超純水試料中の有機炭素含量を示す。従つて、第2のセルからの信号は、超純水水流中の有機炭素含量の絶対的な値としては信頼性に乏しいが、二つの信号間の差をモニターすることはでき、その差の値の急激な変化が、流れ中の有機物含量の急激な変化を示し、警告を発することができる。もちろん、第2のセルは、いつの時点でも、既述したように使用することができる。即ち、このシステムで、有機物質の実際の含量を決定するための延長測定を行なうには、第2のセルの下流のバルブを閉じて、酸化反応の完了をモニターすればよい。

上記の場合、連続して流れる超純水水流の有機物は部分的に酸化されるのみなので、この部分的酸化によつて生じる導電率の変化量は試料の流速に依存する。従つて、再現性のある結果を得るためには、流速を一定にする手段か、試料の流速を測定し、それによつて信号を補正する手段を用いなければならない。

第1のセルの電極は、このセルが紫外線ランプを有しないために、時間の経過とともに汚染され、バックグラウンド値の測定に誤差を生じやすいことも理解できよう。このような誤差は、紫外線照射によつてその電極が清浄に保たれている第2のセルの紫外線ランプを周期的に消し、第1のセルから得られる値がこの第2のセルからの値に等しくなるように調整することによるバックグラウンド値の補正によつて正しく補償することができる。あるいは、第1のセルにも紫外線ランプを設け、これを断続的に点滅させて、集積した有機物を燃焼させるようにする。

以上、本発明の好ましい実施例を示して説明したが、これらの実施例は、本発明の技術的思想から逸脱することなく、種々の変形及び改良が可能であることが容易に理解できよう。従つて、これらの実施例は本発明を限定するものでは決してない。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の好ましい実施例による超純水中の有機炭素含量測定装置のセルの横断面図、第2図~第9図は本発明のシステムを理解するために有用な種々の曲線を示すグラフ、第10図は実際の実験データを示すグラフ、第11図は本発明の別の好ましい実施例による第1図と同様の横断

43

44

面図、第12図は第11図の線12-12に沿った横断面図、第13図は導電率データを経時的にプロットしたタイミングチャート、第14図は理想化した導電率データ及びその時間に関する一次微分及び二次微分を示すグラフ、第15図～第17図は実際の実験結果を示すグラフである。

なお図面に用いた符号において、10……試料セル、20……窓、26……中心電極、28……環状電極、34、72……紫外線ランプ、60……外部電極、62……内部電極、64、66……ガラス窓、である。

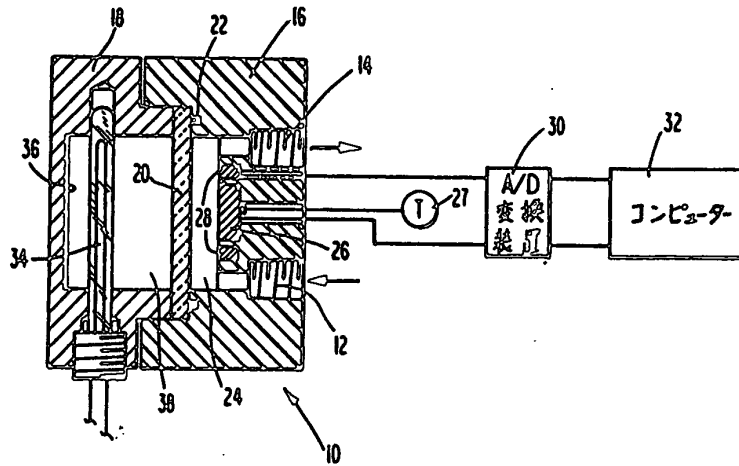


Fig. 1

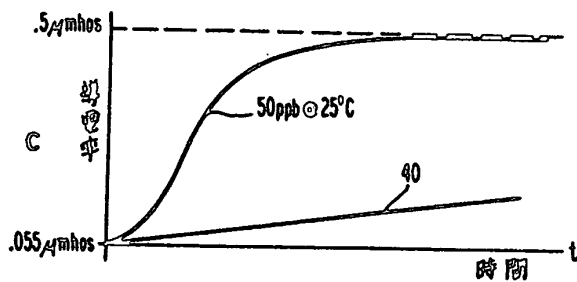


Fig. 2

Fig. 12

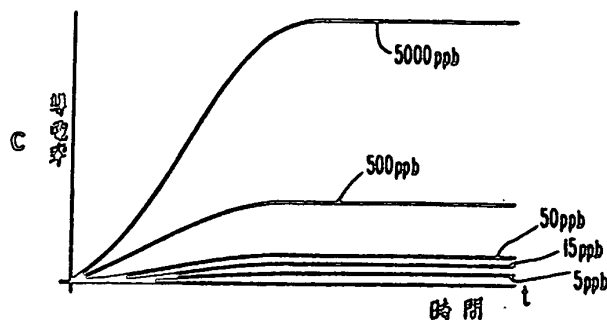
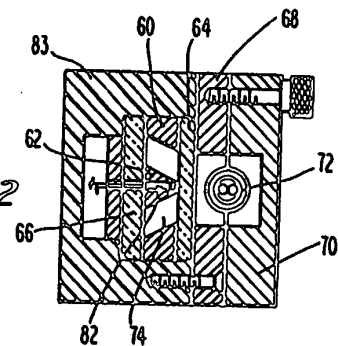
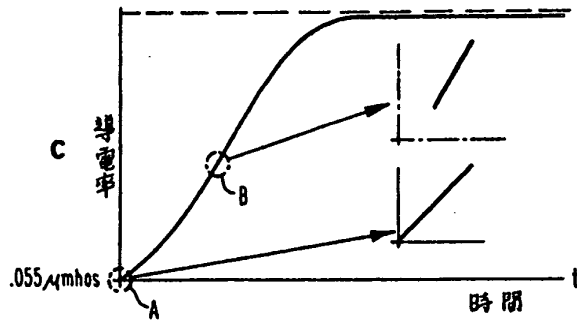
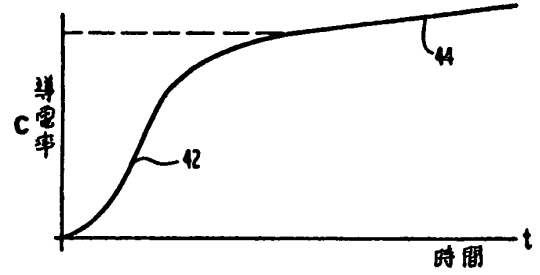
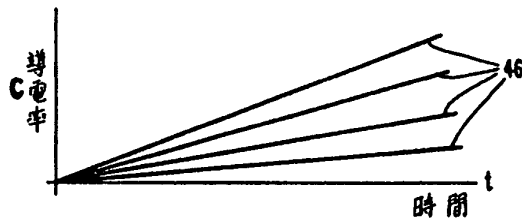
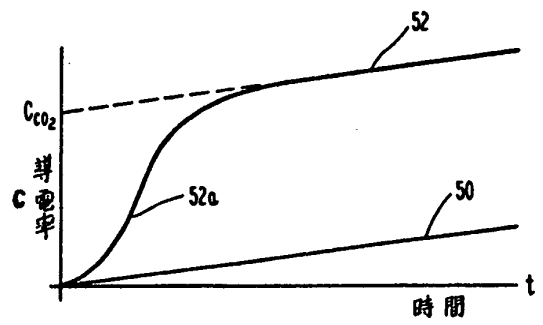
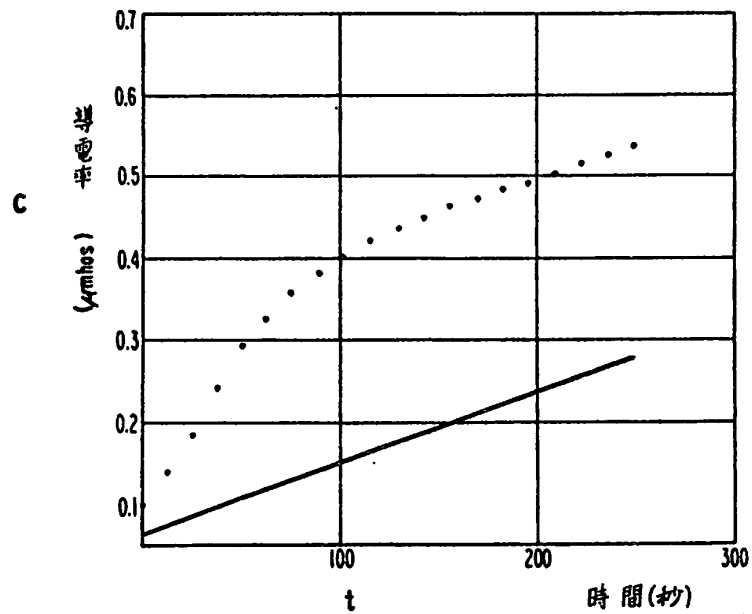
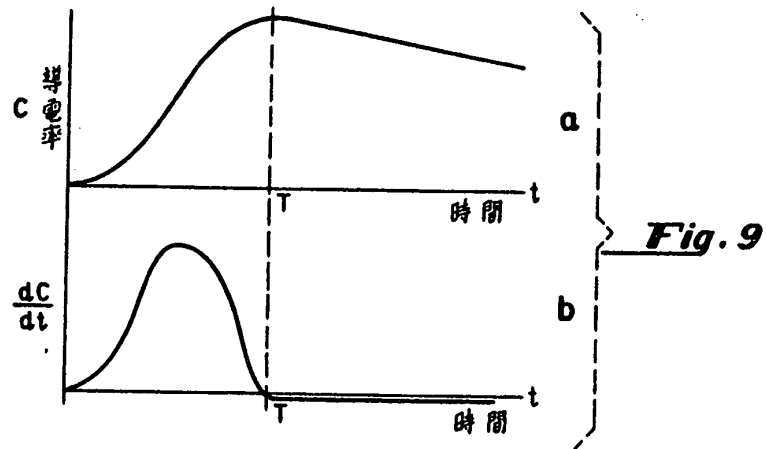
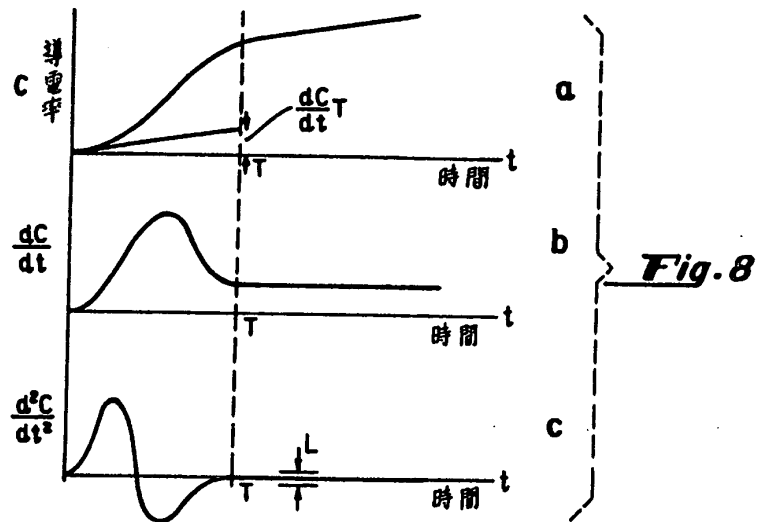
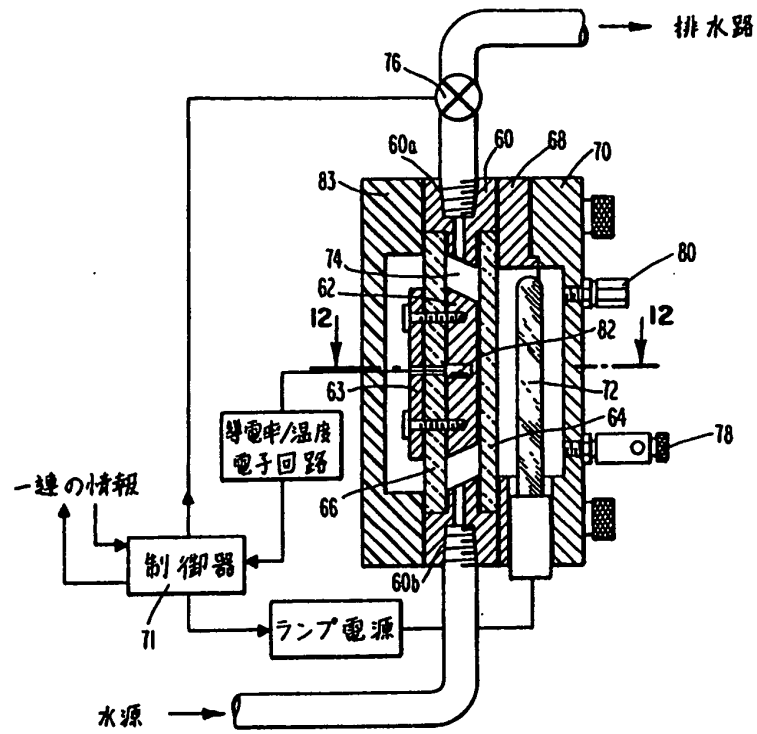
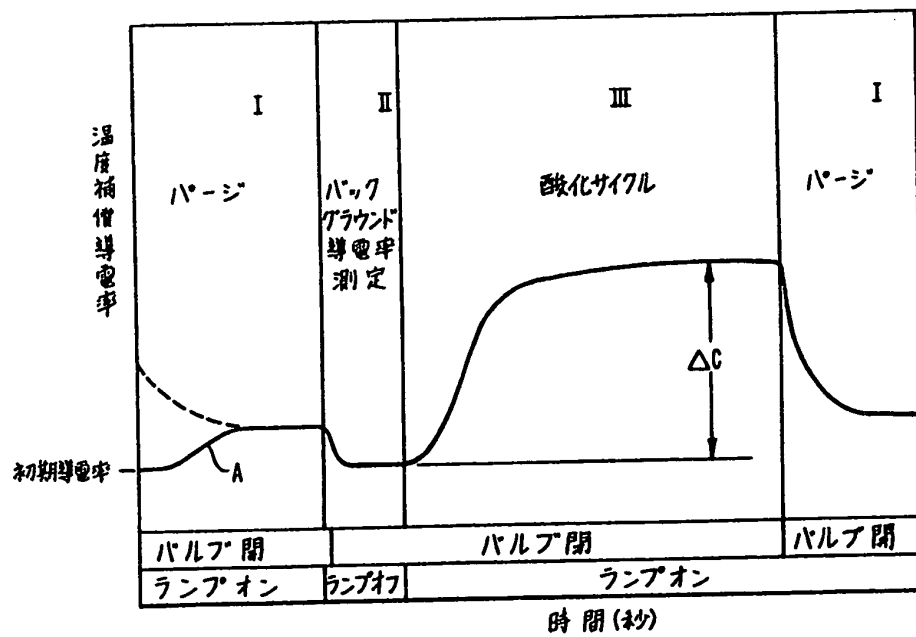


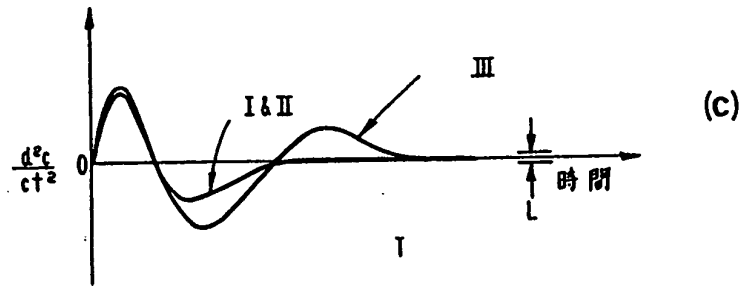
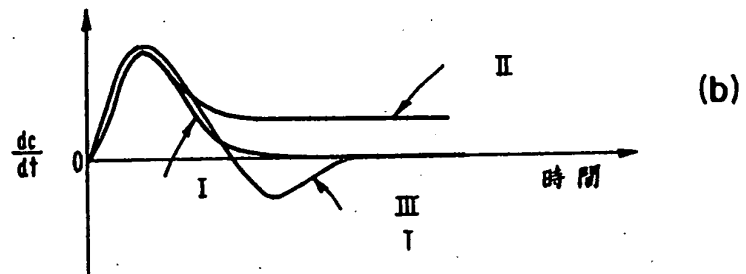
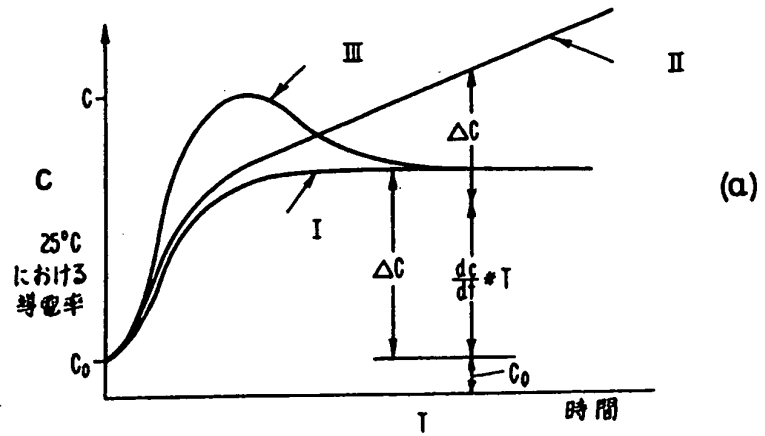
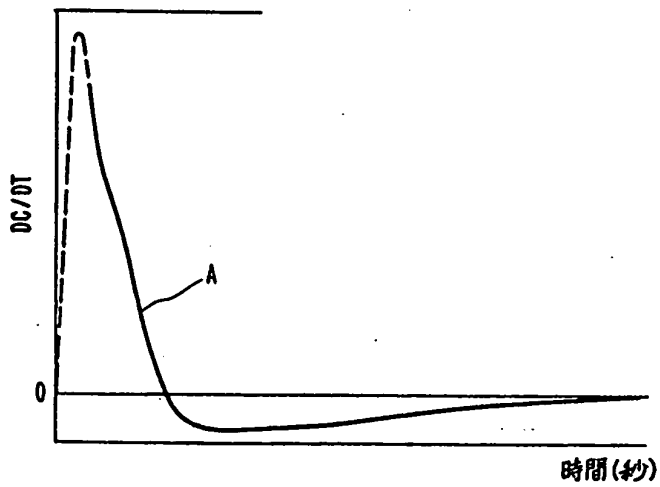
Fig. 3

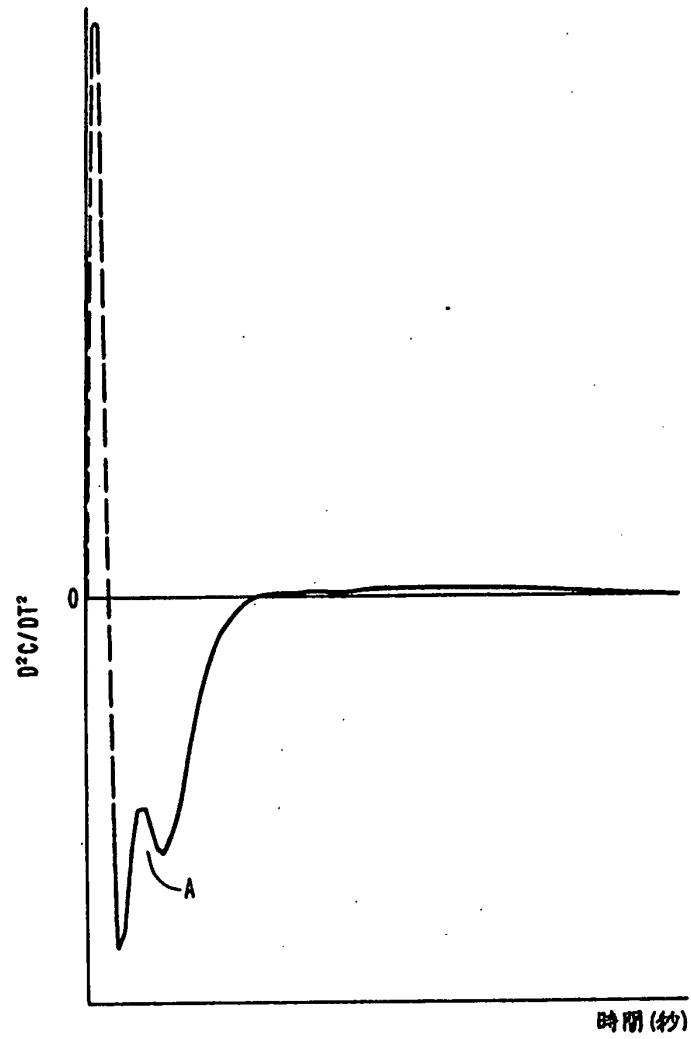
**Fig. 4****Fig. 5****Fig. 6****Fig. 7****Fig. 10**

**Fig. 15**



**Fig. 11****Fig. 13**

**Fig. 14****Fig. 16**

**Fig. 17**